

1/1 WPIL - (C) Derwent

- TI - Cosmetic composition comprising polymers having original star structure, for use in preparations for maintaining or fixing hairstyle, or for treatment of hair
- DC - A13 A14 A25 A96 D21
- PA - (OREA) L'OREAL SA
- PN - EP1043346 A1 20001011 DW2000-64 C08F-293/00 Fre 12p *
AP: 2000EP-0400651 20000309
DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI
- JP2000319328 A 20001121 DW2000-64 C08F-020/00 12p
AP: 2000JP-0105437 20000406
- CA2304391 A1 20001006 DW2000-64 C08F-265/06 Fre
AP: 2000CA-2304391 20000406
- FR2791990 A1 20001013 DW2000-64 C08F-293/00
AP: 1999FR-0004258 19990406
- DS - DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI
- LA - French; Fre
- PR - 1999FR-0004258 19990406
- AB - EP1043346 A
NOVELTY - The polymers having original star structure, for use in preparations for maintaining or fixing hairstyle, or for treatment of hair.
- DETAILED DESCRIPTION - Polymer of star structure can be described by formula:
- $A - ((M1)p1 - (M2)p2 \dots (Mi)pj)n (I)$
- A = multifunctional center;
- n = at least 2;
- $((M1)p1 - (M2)p2 \dots (Mi)pj)$ = polymeric chain, identical or different, also named branch, consisting of polymerized monomers Mi , identical or different, and grafted in covalent manner on center A;
- p = polymerization indices;
- i = at least 2;
- pj = at least 2.
- Polymer comprises one or more monomers Mi whose correspondent homopolymer has Tg (glass transition temperature) at least 10 deg. C, preferably at least 20 deg. C, and whose content in final polymer is 55-95 wt.%, preferably 65-90 wt.% per total wt. of monomers, and furthermore one or more monomers Mj whose correspondent homopolymer has Tg up to 10 deg. C, preferably up to 0 deg. C, and whose content in final polymer is up to 5-45 wt.%, preferably 10-35 wt.% per total wt. of monomers.
- INDEPENDENT CLAIMS are also included for:
- (1) cosmetic composition for treatment and/or fixing of hair, comprising at least one polymer as claimed, in respective cosmetically acceptable medium, in amount 1-95 (preferably 1-20) wt.%, in form of solution or dispersion in aqueous, organic, or hydro organic (especially alcoholic or hydro alcoholic) phase, with composition additionally containing film-forming agent, such as plasticizer, and/or coalescing agent, and having form of spray, varnish, mousse, cream, gel, emulsion, lotion or wax;
- (2) process of maintaining or styling of hair, comprising application of composition as claimed; and
- (3) the use of cosmetic composition as claimed for preparation of cosmetic product for hair and/or hair-styling product.
- USE - In hair-styling or treating compositions, such as spray, mousse, lotion, cream, gel, emulsion or wax, for styling, maintaining hairstyle or treatment of hair. (Dwg.0/0)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 043 346 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
11.10.2000 Bulletin 2000/41

(51) Int Cl.7: **C08F 293/00, C08G 81/02,
A61K 7/06**

(21) Numéro de dépôt: **00400651.6**

(22) Date de dépôt: **09.03.2000**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeur: **Mougin, Nathalie**
75011 Paris (FR)

(74) Mandataire: **Dodin, Catherine**
L'OREAL-DPI
6 rue Bertrand Sinchoile
92585 Clichy Cédex (FR)

(30) Priorité: **06.04.1999 FR 9904258**

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(54) **Composition cosmétique comprenant des polymères ayant une structure en étoiles, lesdits polymères et leur utilisation notamment en capillaire**

(57) La présente demande concerne une composition susceptible d'être appliquée sur les cheveux, notamment une composition de coiffage comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère de structure ordonnée bien particulière.

Elle vise également un procédé de mise en forme ou de maintien des cheveux à l'aide de cette composition ainsi que son utilisation pour la formulation de produits de coiffage tels que les laques, les sprays ou les mousses, en vue d'obtenir le maintien ou la mise en forme de la coiffure.

EP 1 043 346 A1

[0001] L'invention a pour objet une composition susceptible d'être appliquée sur les cheveux, notamment une composition de coiffage comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère de structure ordonnée bien particulière. Elle vise également un procédé de mise en forme ou de maintien des cheveux à l'aide de cette composition ainsi que son utilisation pour la formulation de produits de coiffage tels que les laques, les sprays ou les mousses, en vue d'obtenir le maintien ou la mise en forme de la coiffure.

[0002] Les produits capillaires pour la fixation des cheveux les plus répandus sur le marché de la cosmétique sont des compositions à pulvériser en aérosol ou en flacon-pompe telles que les laques, les sprays ou les mousses, essentiellement constituées d'une solution le plus souvent alcoolique ou hydroalcoolique et d'un polymère filmogène soluble dans l'eau ou dans l'alcool, en mélange avec divers adjuvants cosmétiques.

Toutefois, ces formulations capillaires telles que les mousses, les gels et surtout les sprays et les laques aérosols destinées à maintenir la forme de la coiffure, ne permettent pas à la coiffure de résister de manière satisfaisante aux différents mouvements naturels de la vie comme la marche, les mouvements de tête ou les coups de vent. En effet, les polymères utilisés pour la formulation de ces produits capillaires sont généralement des polymères filmogènes anioniques, amphotères ou non ioniques, qui conduisent à la formation de films possédant un caractère plus ou moins dur et cassant. Lorsque le polymère est trop cassant, le pourcentage d'allongement à la rupture mesuré sur le film est faible, c'est-à-dire en général inférieur à 2 % et la tenue de la coiffure n'est pas assurée dans le temps.

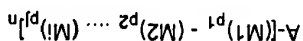
Pour remédier à ce problème, on a déjà mélangé ces polymères avec des plastifiants et obtenu des revêtements plus souples et non friables. Toutefois, ces films sont déformables et plastiques, c'est-à-dire qu'après déformation, ils ne récupèrent que très peu de leur forme initiale. Si la tenue de la coiffure est améliorée, elle n'est pas encore satisfaisante puisque la forme de la coiffure évolue dans le temps.

Des résultats plus satisfaisants en terme de tenue ont été obtenus avec des compositions comprenant une association de polymères filmogènes, tels que par exemple un polymère cellulosique et un polymère acrylique. Toutefois, ces compositions ne donnent encore pas entièrement satisfaction, dans la mesure où les cheveux perdent certaines de leurs propriétés cosmétiques naturelles. On recherche donc des compositions cosmétiques pour le maintien et/ou la fixation de la coiffure qui procurent à la chevelure, outre une fixation durable, de bonnes propriétés cosmétiques, notamment un bon démêlage, de la douceur et un aspect agréable.

[0003] La demande vise à constater que, de façon surprenante et inattendue, l'utilisation de polymères bien particuliers, présentant une structure ordonnée

spécifique, pouvait permettre l'obtention d'une composition susceptible d'être appliquée sur les fibres kératiniques, notamment les cheveux, et qui pouvait permettre un maintien adéquat de la chevelure, tout en leur conservant un démêlage facile et un aspect agréable.

[0004] Ainsi, un objet de la présente invention est un polymère de structure en "étoiles" représentée par la formule suivante (I) :



dans laquelle :

- A représente un centre multifonctionnel, de fonctionnalité "n", n étant un entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 4 et 10,
- $[(M1)_{p1} - (M2)_{p2} \dots (Mi)_{pi}]$ représente une chaîne polymérique, aussi appelée "branche", constituée de monomères Mi polymérisés, identiques ou différents, ayant un indice de polymérisation pi, chaque branche étant identique ou différente, et étant greffée de manière covalente sur ledit centre A,
- i étant supérieur ou égal à 2, et pi étant supérieur ou égal à 2;

ledit polymère comprenant un ou plusieurs monomères Mi dont l'homopolymère correspondant présente une Tg supérieure ou égale à 15°C, et encore mieux supérieure ou égale à 20°C; ce ou ces monomères Mi étant présents, dans le polymère final, en une quantité comprise entre 55 et 95% en poids, de préférence en une quantité de 60 à 93% en poids, et encore mieux en une quantité de 65-90% en poids, par rapport au poids total de monomères;

et ledit polymère comprenant par ailleurs, un ou plusieurs monomères Mi dont l'homopolymère correspondant présente une Tg inférieure ou égale à 10°C, de préférence supérieure ou égale à 5°C, et encore mieux inférieure ou égale à 0°C; ce ou ces monomères Mi étant présents, dans le polymère final, en une quantité comprise entre 5 et 45% en poids, de préférence en une quantité de 7 à 40% en poids, et encore mieux en une quantité de 10-35% en poids, par rapport au poids total de monomères.

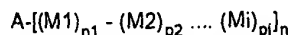
[0005] Un autre objet de l'invention est une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère tel que ci-dessus défini.

[0006] Un autre objet de l'invention est un procédé de maintien ou de mise en forme des cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur ceux-ci une composition cosmétique, telle que ci-dessus définie.

[0007] Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'une composition cosmétique telle que ci-dessus définie pour la fabrication d'un produit cosmétique capillaire destiné à maintenir et/ou fixer et/ou traiter la coiffure et/

ou les cheveux.

[0008] La composition selon l'invention comprend donc un polymère dont la structure en "étoiles" peut être illustrée, de manière générale, par la formule suivante (I) :



dans laquelle :

- A représente un centre multifonctionnel, de fonctionnalité "n", n étant un entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 4 et 10,
- $[(M1)_{p1} - (M2)_{p2} \dots (Mi)_{pj}]$ représente une chaîne polymérique, aussi appelée "branche", constituée de monomères M_i polymérisés, identiques ou différents, ayant un indice de polymérisation p_j , chaque branche étant identique ou différente, et étant greffée de manière covalente sur ledit centre A,
- i étant supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 2 et 10;
- p_j étant supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 10 et 20 000.

[0009] De préférence, les chaînes polymériques se présentent sous forme de blocs, de masse moléculaire supérieure ou égale à 500, pouvant aller jusqu'à 2 000 000.

[0010] Dans un mode de réalisation préférée, le polymère utilisé dans le cadre de la présente invention peut être obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée, également appelée polymérisation radicalaire "vivante". Cette technique permet notamment de surmonter les limitations inhérentes à la polymérisation radicalaire classique, c'est-à-dire qu'elle permet notamment de contrôler la longueur des chaînes du polymère formé, et de ce fait d'obtenir des structures blocs.

La polymérisation radicalaire contrôlée permet de réduire les réactions de désactivation de l'espèce radicalaire en croissance, en particulier l'étape de terminaison, réactions qui, dans la polymérisation radicalaire classique, interrompent la croissance de la chaîne polymérique, de façon irréversible et sans contrôle.

Afin de diminuer la probabilité des réactions de terminaison, il a été proposé de bloquer, de façon transitoire et réversible, l'espèce radicalaire en croissance, en formant des espèces actives dites "dormantes" à l'aide de liaisons de faible énergie de dissociation.

En particulier, on peut citer la possibilité d'utiliser des liaisons de type C-ONR (par réaction avec un nitroxy); ceci est notamment illustré par l'article "Synthesis of nitroxy-functionalized polybutadiene by anionic polymerization using a nitroxy-functionalized terminator", publié dans Macromolecules 1997, volume 30, pp. 4238-4242.

[0011] On peut également citer la possibilité d'utiliser des liaisons de type C-halogénure (en présence de complexe métal/ligand). On parle alors de polymérisa-

tion radicalaire par transfert d'atomes, aussi connue sous l'abréviation ATRP.

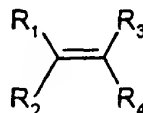
[0012] Ce type de polymérisation se traduit par un contrôle de la masse des polymères formés et par un faible indice de polydispersité en poids des chaînes. D'une manière générale, la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes s'effectue par polymérisation :

- d'un ou plusieurs monomères polymérisables radicalairement, en présence
- d'un initiateur ayant au moins un atome ou un groupe radicalairement transférable,
- d'un composé comprenant un métal de transition, susceptible de participer à une étape de réduction avec l'initiateur et une chaîne polymérique "dormante", et
- d'un ligand, pouvant être choisi parmi les composés comprenant un atome d'azote (N), d'oxygène (O), de phosphore (P) ou de soufre (S), susceptibles de se coordonner par une liaison σ audit composé comprenant un métal de transition, ou parmi les composés comprenant un atome de carbone susceptibles de se coordonner par une liaison π ou σ audit composé comprenant un métal de transition, la formation de liaisons directes entre ledit composé comprenant un métal de transition et le polymère en formation étant évitées.

Ce procédé est en particulier illustré dans la demande W097/18247, dont l'homme du métier pourra tirer enseignement pour préparer les polymères entrant dans le cadre de la présente invention.

[0013] La nature et la quantité des monomères, initiateur(s), composé(s) comprenant le métal de transition et ligand(s) seront choisies par l'homme du métier sur la base de ses connaissances générales, en fonction du résultat recherché.

[0014] En particulier, les monomères "M" peuvent être choisis, seuls ou en mélange, parmi les composés à insaturation éthylénique, radicalairement polymérisables, répondant à la formule :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont, indépendamment les uns des autres, choisis parmi:

- un atome d'hydrogène;
- un atome d'halogène;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, plus préférentiellement 1-4, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou un ou plusieurs radi-

caux -OH;

- un radical alcényle ou alkynyle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 10, de préférence 2-6, plus préférentiellement 2-4, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes;
- un radical hydrocarboné cyclique (cycloalkyle) ayant 3 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, d'azote, de soufre, d'oxygène;
- un radical choisi parmi CN, C(=Y)R⁵, C(=Y)NR⁶R⁷, YC(=Y)R⁵, NC(=Y)R⁵ cyclique, SOR⁵, SO₂R⁵, OSO₂R⁵, NR⁶SO₂R⁵, PR⁵₂, P(=Y)R⁵₂, YPR⁵₂, YP(=Y)R⁵₂, NR⁶₂ qui peut être quaternisé avec un groupe additionnel R⁸, aryle et hétérocyclyle, avec :
 - Y représente O, S ou NR⁶ (de préférence O),
 - R⁵ représente un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; un radical OH; un radical OM' avec M' = métal alcalin; un radical aryloxy ou un radical heterocyclyloxy;
 - R⁶ et R⁷ représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; étant donné que R⁶ et R⁷ peuvent être joints pour former un groupe alkylène ayant 2-7, de préférence 2-5, atomes de carbone;
 - R⁸ représente H; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone ou un radical aryle;
- un radical -COOR dans lequel R est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes;
- un radical -CONHR' dans lequel R' est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes;
- un radical -OCOR'' dans lequel R'' est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes;
- un radical comprenant au moins un atome de silicium, et notamment des radicaux tels que : un radical -R-siloxane; un radical -CONHR-siloxane; un radical -COOR-siloxane ou un radical -OCO-R-siloxane, dans lesquels R est un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, aryloxy ou hétérocycloxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone.

[0015] Par siloxane, on entend un composé comprenant des motifs (-SiR^aR^bO-)n, dans lesquels R^a et R^b peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène; un halogène; un radical hydrocarboné,

linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant 1 à 36 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes; un radical hydrocarboné cyclique ayant 1 à 20 atomes de carbone; n étant supérieur ou égal à 1.

[0016] Notamment on peut citer les polydiméthylsiloxanes (PDMS) comprenant 1 à 200, de préférence moins de 100, motifs de répétition.

[0017] Par ailleurs, R¹ et R³ peuvent être reliés entre eux de manière à former un cycle de formule (CH₂)n, qui peut être substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou oxygènes et/ou azote, et/ou par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone.

[0018] Par 'aryle' ou 'hétérocyclyle' on entend la définition communément comprise par l'homme du métier et qui peut être illustrée par l'art antérieur WO97/18247.

[0019] De préférence, on peut choisir les monomères M dans le groupe constitué par :

- les esters acryliques ou méthacryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C₁-C₂₀ tel que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle ;
- les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle en C₁-C₄ tels que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ou le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle;
- les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol, à extrémité hydroxyle ou éther;
- les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en C₁-C₁₀ ou cycliques en C₁-C₆ et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C₁-C₆, tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle, le tertio-butyl benzoate de vinyle ;
- la N-vinylpyrrolidone; la vinylcaprolactame; les vinyl N-alkylpyrroles ayant 1 à 6 atomes de carbone; les vinyl-oxazoles; les vinyl-thiazoles; les vinylpyrimidines; les vinylimidazoles; les vinyl cétones;
- les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'amines aromatiques, de préférence en C₁-C₂₀ telles que le tertiobutylacrylamide; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl(C₁-C₄) (méth)acrylamides ;
- les oléfines tels que l'éthylène, le propylène, le styrène ou le styrène substitué;
- les monomères acryliques ou vinyliques fluorés ou perfluorés, notamment les esters (méth)acryliques à motifs perfluoroalkyle;
- les monomères comportant une fonction amine sous forme libre ou bien partiellement ou totalement neutralisée ou bien partiellement ou totalement quaternisée tels que le (méth)acrylate de diméthyl-

- laminoéthyle, le diméthylaminoéthyl méthacrylamide, la vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium;
- les carboxybétaines ou les sulfobétaines obtenues par quaternisation partielle ou totale de monomères à insaturation éthylénique comportant une fonction amine par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogénure mobile (chloroacétate de sodium par exemple) ou par des sulfones cycliques (propane sulfone);
- les (méth)acrylates ou (méth)acrylamides siliconés, notamment les esters(méth)acryliques à motifs siloxane;
- leurs mélanges.

[0020] Les monomères particulièrement préférés sont choisis parmi :

- les esters (méth)acryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés, de préférence en C_1 - C_{20} ;
- les esters (méth)acryliques en C_1 - C_{20} à motifs perfluoroalkyle;
- les esters(méth)acryliques en C_1 - C_{20} à motifs siloxane;
- les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'amines aromatiques, de préférence en C_1 - C_{20} telles que le tertiobutylacrylamide; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl(C_1 - C_4) (méth)acrylamides ;
- les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en C_1 - C_{10} ou cycliques en C_1 - C_6 ;
- la vinylcaprolactame ;
- le styrène éventuellement substitué;
- leurs mélanges.

[0021] Dans le cadre de la présente invention, l'initiateur peut être tout composé, notamment moléculaire ou polymérique, ayant au moins deux atomes et/ou groupes radicalairement transférables par polymérisation. Notamment, l'initiateur peut être un oligomère ou un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire, par polycondensation, par polymérisation anionique ou cationique, ou par ouverture de cycles. Lesdits atomes et/ou groupes transférables peuvent être situés aux extrémités de la chaîne polymérique ou le long du squelette.

[0022] En particulier, on peut citer les composés correspondant à l'une des formules suivantes :

- $R^{11}CO-X$
- $R^{11}_x R^{12}_y R^{13}_z C-(RX)_t$ dans laquelle x, y et z représentent un entier allant de 0 à 4, t un entier allant de 1 à 4, et $x+y+z=4-t$;

$R^{13}_x C_6-(RX)_y$ (cycle à 6 carbones, saturé) dans laquelle x représente un entier allant de 7 à 11, y représente un entier allant de 1 à 5, et $x+y=12$;

5 $R^{13}_x C_6-(RX)_y$ (cycle à 6 carbones, insaturé) dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 5, y représente un entier allant de 1 à 6, et $x+y=6$;

10 $[-(R^{11})(R^{12})(R^{13}) C-(RX)]_n$ dans laquelle n est supérieur ou égal à 1; cyclique ou linéaire;

$[-(R^{12})_x C_6(RX)_y - R^{11}]_n$ dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 6, y représente un entier allant de 1 à 6, et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=4$ ou 6; cyclique ou linéaire;

15 $[-(R^{12})_x C_6(RX)_y - R^{11}]_n$ dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 12, y représente un entier allant de 1 à 12, et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=10$ ou 12; cyclique ou linéaire;

$R^{11}R^{12}R^{13}Si-X$

25 $[-OSi(R^{11})_x(RX)_y]_n$, cyclique ou linéaire, dans laquelle x et y représentent un entier allant de 0 à 2, et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=2$;

$R^{11}R^{12}N-X$

30 $R^{11}N-X_2$

$(R^{11})_x P(O)_y - X_{3-x}$ dans laquelle x et y représentent des entiers allant de 0 à 2, et $x+y=5$;

35 $(R^{11}O)_x P(O)_y - X_{3-x}$ dans laquelle x et y représentent des entiers allant de 0 à 2, et $x+y=5$;

$[-(R^{11})_t N_2 P(O)_x (O-RX)_y]_n$, cyclique ou linéaire, dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 4, y représente un entier allant de 1 à 5, z représente un entier allant de 0 à 2 et t représente un entier allant de 0 à 3, et n est supérieur ou égal à 1;

dans lesquelles :

- R, R^{11} , R^{12} et R^{13} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 et plus préférentiellement 1-6 atomes de carbone; un radical cycloalkyle ayant 3-8 atomes de carbone; un radical $-C(=Y)R^5$, $-C(=Y)NR^6R^7$ ou $-R^8_3Si$ (voir les définitions de R^5 à R^8 ci-dessus); $-COCl$, $-OH$, $-CN$, un radical alkényle ou alkynyle ayant 2-20, de préférence 2-6, atomes de carbone; un radical oxiranyle, glycidyle, alkylène ou alkénylène substitué avec un oxiranyle ou un glycidyle; un radical aryle, heterocyclyle, aralkyle, aralkényle; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de car-

bone dans lequel tout ou partie des atomes d'hydrogène sont substitués soit par des atomes d'halogènes tels que fluor, chlore ou brome, soit par un groupe alcoxy ayant 1-4 atomes de carbone ou par un radical aryle, heterocyclyle, $-C(=Y)R^5$, $-C(=Y)NR^6R^7$, oxiranyle, glycidyle;

- X représente un atome d'halogène tel que Cl, Br, I, ou un radical $-OR'$, $-SR$, $-SeR$, $-OC(=O)R'$, $-OP(=O)R'$, $-OP(=O)(OR')_2$, $-OP(=O)OR'$, $-O-NR'_2$, $-S-C(=S)NR'_2$, $-CN$, $-NC$, $-SCN$, $-CNS$, $-OCN$, $-CNO$ et $-N_3$, dans lequel R' représente un radical alkyle ayant 1-20 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes notamment de fluor et/ou de chlore; et R représente un radical aryle ou alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10, atomes de carbone; le groupement $-NR'_2$ pouvant en outre représenter un groupement cyclique, les deux groupes R' étant joints de manière à former un hétérocycle à 5, 6 ou 7 membres.

[0023] De préférence, X représente un atome d'halogène et notamment un atome de chlore ou de brome.

[0024] De préférence, on choisit l'initiateur parmi les composés de formule

- $R^{13}_x C_6-(RX)_y$ (cycle à 6 carbones, saturé) dans laquelle x représente un entier allant de 7 à 11, y représente un entier allant de 1 à 5, et $x+y=12$;
- $-(R^{12})_x C_6(RX)_y - R^{11}-$ dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 6, y représente un entier allant de 1 à 6, et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=4$ ou 6; cyclique ou linéaire; et
- $-(OSi(R^{11})_x(RX)_y)_n$, cyclique ou linéaire, dans laquelle x et y représentent un entier allant de 0 à 2, et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=2$.

[0025] En particulier, on peut citer comme initiateur, les composés suivants :

- l'octa-2-isobutyrylbromide-octatertiobutyl-calix(8) arène,
- l'octa-2-propionylbromide -octatertiobutyl-calix(8) arène, et
- l'hexakis α -bromométhylbenzène.

[0026] Le composé comprenant un métal de transition, susceptible de participer à une étape de réduction avec l'initiateur et une chaîne polymérique "dormante", peut être choisi parmi ceux qui correspondent à la formule $M^{n+}X'_n$, dans laquelle :

- M peut être choisi parmi Cu, Au, Ag, Hg, Ni, Pd, Pt, Rh, Co, Ir, Fe, Ru, Os, Re, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta

et Zn.

- X' peut représenter un halogène (brome ou chlore notamment), OH, $(O)_y$, un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone, $(SO_4)_y$, $(PO_4)_{1/3}$, $(HPO_4)_y$, $(H_2PO_4)_y$, un radical triflate, hexafluorophosphate, methanesulfonate, arylsulfonate, SeR, CN, NC, SCN, CNS, OCN, CNO, N_3 et $R'CO_2$, dans lequel R représente un radical aryle ou alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone, et R' représente H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-6 atomes de carbone, ou un radical aryle, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes notamment de fluor et/ou de chlore;
- n est la charge du métal.

[0027] De préférence, on choisit M représentant le cuivre ou le ruthénium, et X' représentant le brome ou le chlore.

En particulier, on peut citer le bromure de cuivre.

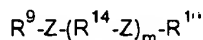
[0028] Parmi les ligands susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on peut citer les composés comprenant au moins un atome d'azote, d'oxygène, de phosphore et/ou de soufre, susceptibles de se coordonner par une liaison σ au composé comprenant un métal de transition.

On peut aussi citer les composés comprenant au moins deux atomes de carbone susceptibles de se coordonner par une liaison π audit composé comprenant un métal de transition.

On peut encore citer les composés comprenant au moins un atome de carbone susceptibles de se coordonner par une liaison σ audit composé comprenant un métal de transition, mais qui ne forment pas de liaison carbone-carbone avec le monomère lors de la polymérisation, c'est-à-dire qui ne participent pas à des réactions de β -addition avec les monomères

On peut encore citer les composés susceptibles de se coordonner par une liaison μ ou η audit composé comprenant un métal de transition.

[0029] Notamment, on peut citer les composés de formule :



dans laquelle :

- R^9 et R^{10} sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène; un radical alkyle linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone; un radical aryle; un radical heterocyclyle; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone substitué avec un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical dialkylamino ayant 1-4 atomes de carbone ou un radical $-C(=Y)R^5$ ou $-C(=Y)NR^6R^7$ et/ou $YC(=Y)R^8$ (voir les définitions de R^5 à R^8 et Y ci-dessus); étant donné que R^9 et R^{10}

peuvent être joints de manière à former un cycle, saturé ou insaturé;

- R¹⁴ représente, indépendamment les uns des autres, un groupe divalent choisi parmi les alcanediyles ayant 2-4 atomes de carbone; les alkénylènes ayant 2-4 atomes de carbone; les cycloalcanediyles ayant 3-8 atomes de carbone; les cycloalkénydiyles ayant 3-8 atomes de carbone; les arénediyles et les hétérocycliylènes;
- Z représente O, S, NR¹⁵ ou PR¹⁵ avec R¹⁵ représentant H; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; un radical aryle; un radical hétérocycliyle; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone substitué avec un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical dialkylamino ayant 1-4 atomes de carbone ou un radical -C(=Y)R⁵ ou -C(=Y)NR⁶R⁷ et/ou YC(=Y)R⁸ (voir les définitions de R⁵ à R⁸ et Y ci-dessus);
- m est compris entre 0 et 6.

[0030] On peut également citer les composés de formule :



dans laquelle :

- R²⁰ et R²¹ sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène; un atome d'halogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone; un radical aryle; un radical hétérocycliyle; étant donné que R²⁰ et R²¹ peuvent être joints de manière à former un cycle, saturé ou insaturé; étant donné que chaque radical peut en outre être substitué avec un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical aryle;
- R⁵ et Y étant définis ci-dessus.

[0031] On peut encore citer comme ligands, le monoxyde de carbone; les porphyrines et les porphycènes, éventuellement substitués; l'éthylènediamine et le propylènediamine, éventuellement substitués; les multiamines avec amines tertiaires telles que la pentaméthyl-diéthylènetriamine; les aminoalcools tels que l'aminoéthanol et l'aminopropanol, éventuellement substitués; les glycols tels que l'éthylèneglycol ou le propylèneglycol, éventuellement substitués; les arènes tels que le benzène, éventuellement substitués; le cyclopentadiène, éventuellement substitué; les pyridines et bipyridines, éventuellement substituées; l'acétonitrile; la 1,10-phénanthroline; les cryptands et les éthers-couronnes; la spartéine.

[0032] Les ligands préférés sont choisis notamment parmi les pyridines et bipyridines, éventuellement substituées par des radicaux alkyls en C2-C15, en particulier en C6-C12, et notamment le radical nonyle; les multia-

mines avec amines tertiaires telles que la pentaméthyl-diéthylènetriamine.

[0033] La polymérisation des monomères, en présence de l'initiateur, du composé comprenant un métal de transition et du ligand qui joue le rôle d'activateur, conduit à l'obtention d'un polymère ayant un structure d'étoiles, qui peut être représentée par la formule (I) donnée ci-dessus, dans laquelle les monomères se sont polymérisés pour donner "n" chaînes polymériques, semblables ou différentes, toutes reliées à un centre multifonctionnel A qui dérive de l'initiateur.

[0034] On a constaté que pour atteindre le but poursuivi par la présente invention, c'est-à-dire obtenir une composition qui ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur et qui permette en particulier l'obtention d'une bonne fixation tout en conservant un démêlage aisé de la chevelure, il était nécessaire de choisir un polymère répondant aux critères suivants :

- il doit comprendre un ou plusieurs monomères Mi dont l'homopolymère correspondant présente une Tg supérieure ou égale à environ 10°C, de préférence supérieure ou égale à 15°C, et encore mieux supérieure ou égale à 20°C;
- ce ou ces monomères Mi étant présents, dans le polymère final, en une quantité comprise entre 55 et 95% en poids, de préférence en une quantité de 60 à 93% en poids, et encore mieux en une quantité de 65-90% en poids, par rapport au poids total de monomères;
- et
- il doit comprendre par ailleurs, un ou plusieurs monomères Mj dont l'homopolymère correspondant présente une Tg inférieure ou égale à environ 10°C, de préférence inférieure ou égale à 5°C, et encore mieux inférieure ou égale à 0°C;
- ce ou ces monomères Mj étant présents, dans le polymère final, en une quantité comprise entre 5 et 45% en poids, de préférence en une quantité de 7 à 40% en poids, et encore mieux en une quantité de 10-35% en poids, par rapport au poids total de monomères.

[0035] La mesure de Tg (température de transition vitreuse) est effectuée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418-97.

[0036] Les polymères tels que définis dans la présente invention doivent être filmogènes ou peuvent être rendus filmogènes par addition d'un agent auxiliaire de filmification. Par filmogène, on entend que le polymère, après application sur un support et évaporation du solvant (aqueux ou organique) conduit à un film transparent et non craquelé.

Un tel agent auxiliaire de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recher-

chée, et peut être notamment choisi parmi les agents plastifiants et/ou parmi les agents de coalescence. En particulier, on peut citer, seuls ou en mélange :

- les glycols et leurs dérivés tels que le diéthylène glycol éthyloéther, le diéthylène glycol méthyléther, le diéthylène glycol butyléther, le diéthylène glycol hexyléther, l'éthylène glycol éthyloéther, l'éthylène glycol butyléther, l'éthylène glycol hexyléther;
- les esters de glycérol, tels que le diacétate de glycérol (diacétine) et le triacétate de glycérol (triacétine);
- les dérivés de propylène glycol et en particulier le propylène glycol phényloéther, le propylène glycol diacétate, le propylène glycol méthyléther, le propylène glycol éthyloéther, le propylène glycol butyléther, le dipropylène glycol méthyléther, le dipropylène glycol butyléther, le dipropylène glycol éthyloéther, le tripropylène glycol butyléther, le tripropylène glycol méthyléther;
- des esters d'acides notamment carboxyliques, tels que des citrates, des phthalates, des adipates, des carbonates, des tartrates, des phosphates, des sésuquates,
- des dérivés oxyéthylénés tels que les huiles oxyéthylénées, notamment les huiles végétales telles que l'huile de ricin; les huiles de silicone oxyéthylénées.

La quantité d'agent auxiliaire de filmification peut être choisie par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales, de manière à un film ayant les propriétés mécaniques souhaitées, tout en conservant à la composition des propriétés cosmétiquement acceptables.

[0037] Les polymères tels que ci-dessus définis peuvent être présents dans le milieu sous forme dissoute ou en dispersion, dans une phase aqueuse, organique ou hydroorganique notamment alcoolique ou hydroalcoolique.

Lesdits polymères peuvent être présents dans les compositions selon l'invention en une quantité aisément déterminable par l'homme du métier selon l'application envisagée, et qui peut être comprise entre 1-95% en poids de matière sèche, par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 1-50% en poids et préférentiellement entre 1-20% en poids.

[0038] Les compositions notamment cosmétiques selon l'invention comprennent donc en outre un milieu cosmétiquement acceptable, qui peut être choisi par l'homme du métier selon l'application envisagée.

[0039] Ce milieu peut comprendre une phase aqueuse et/ou une phase grasse. Il est, de préférence, constitué par de l'eau ou un ou plusieurs solvants cosmétiquement acceptables tels que des alcools ou des mélanges eau-solvant(s).

La phase aqueuse peut comprendre de l'eau et/ou une eau thermale et/ou une eau de source et/ou une eau

minérale et/ou une eau florale.

Parmi les solvants organiques acceptables, on peut citer :

- 5 - les alcools en C₁-C₄ tels que l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol ;
- les éthers tels que le diméthoxyéthane ;
- les cétones telles que l'acétone, la méthyléthylcétone ;
- 10 - les esters d'acide carboxylique inférieurs en C₁-C₃ tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle.

[0040] La phase grasse peut comprendre des huiles, volatiles ou non, des gommes et/ou des cires usuelles, d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, seules ou en mélanges, et notamment :

- des huiles de silicone, volatiles ou non, linéaires, ramifiées ou cycliques, éventuellement organomodifiées; des silicones phénylées; des résines et des gommes de silicone liquides à température ambiante;
- des huiles minérales telles que l'huile de paraffine et de vaseline,
- 25 - des huiles d'origine animale telles que le perhydrosqualène, la lanoline;
- des huiles d'origine végétale telles que les triglycérides liquides, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de jojoba, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'avocat, d'amande douce, de ricin, les triglycérides des acides caprylique/caprique; l'huile d'olive, l'huile d'arachide, l'huile de colza, l'huile de coprah;
- 30 - des huiles de synthèse telles que l'huile de purcellin, les isoparaffines; les alcools gras; les esters d'acides gras;
- des huiles fluorées et perfluorées; des huiles de silicones fluorées;
- 40 - des cires choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues, telles que les cires de paraffine, les cires de polyéthylène, les cires de Carnauba, de Candellilla; les cires d'abeilles; la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire d'Ouricurry, la cire d'Alfa, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon, la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, l'ozokérite, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch;
- 50 - les cires de silicone; leurs mélanges.

[0041] Par ailleurs, la composition selon l'invention peut contenir des adjuvants couramment utilisés dans les compositions cosmétiques, en particulier capillaires, tels que des actifs cosmétiques; des adoucissants, des antioxydants, des opacifiants, des émollients, des agents anti-mousse, des hydratants, des vitamines, des parfums, des conservateurs, des séquestrants, des fil-

tres UV, des céramides; des antipelliculaires; des complexants; des agents anti-chute des cheveux; des agents antifongiques ou antiseptiques; des colorants; des charges et des pigments; des épaississants; des polymères fixants ou non fixants, ou conditionneurs; des agents propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants; des protéines; des polymères hydrophiles; des polymères filmogènes notamment en dispersion aqueuse; des tensioactifs, notamment anioniques ou non ioniques, éventuellement siliconés.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels adjuvants, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

[0042] Ces compositions peuvent être conditionnées sous diverses formes, notamment dans des flacons pompes ou dans des récipients aérosols, afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux. Les compositions conformes à l'invention peuvent aussi se présenter sous la forme de crèmes, de gels, d'émulsions, de lotions ou de cires.

Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse, elle comprend au moins un agent propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, un hydrocarbure chloré et/ou fluoré et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther (DME), l'azote, l'air comprimé. On peut aussi utiliser des mélanges de propulseurs. De préférence, on utilise le diméthyl éther.

Avantageusement, l'agent propulseur est présent à une concentration comprise entre 5 et 90 % en poids par rapport au poids total de la composition dans le dispositif aérosol et, plus particulièrement, à une concentration comprise entre 10 et 60 %.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être appliquées sur des cheveux secs ou humides.

[0043] Les compositions selon l'invention trouvent donc une application toute particulière comme composition pour le traitement ou la fixation des cheveux.

[0044] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Exemple 1 : Préparation de l'initiateur

[0045] L'initiateur préparé est le 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-2-propionylbromide-49,50,51,52,53,54,55,56-octatertiobutyl-calix(8)arène (M = 2378 g).

[0046] Les réactifs utilisés sont les suivants :

- 4-tertiobutyl-calix(8)arène (M = 1298g) comportant 8 motifs phénols (Aldrich) 15 g
- 2-bromopropionylbromide de formule $\text{CH}_3\text{-CHBr-COBr}$ 59.9 g
- 5 - triéthylamine 28 g
- tétrahydrofurane (THF) 120 g

[0047] Dans un ballon muni d'agitation et d'un thermomètre, on ajoute le 4-tbutyl-calix(8)arène et le solvant THF; on laisse sous agitation pendant 10 minutes à température ambiante.

On ajoute ensuite la triéthylamine, ce qui prend environ 15 minutes.

On ajoute alors le 2-bromopropionylbromide préalablement dissous dans le THF, à une température de 5°C environ, ce qui prend 1h30 environ.

On laisse sous agitation durant 12 heures au moins, à 5°C, puis on laisse progressivement remonter la température jusqu'à température ambiante.

On concentre la solution obtenue par évaporation du THF. On précipite dans un mélange eau/glacé, puis on extrait à l'éther éthylique et on sèche sur sulfate de magnésium.

On concentre la solution obtenue et on précipite dans un mélange méthanol/glacé (90/10) dans un rapport composé/précipitant de 1/5.

On obtient 23 g de composé, se présentant sous forme de poudre, soit un rendement de 85%.

[0048] La caractérisation est effectuée par RMN/GPC ou HPLC. Le composé obtenu présente des valeurs conformes à celles attendues.

Exemple 2 : Préparation d'un polymère-étoile à 8 branches dont chaque branche est un copolymère bloc

1/ Première étape : préparation d'un polymère-étoile à 8 branches de polyacrylate de tertiobutyle

[0049] Les réactifs employés sont les suivants:

- monomère 1: acrylate de tertiobutyle ($T_g = 50^\circ\text{C}$) 115 g
- monomère 2: acrylate de butyle ($T_g = -50^\circ\text{C}$) 5 g
- initiateur (préparé selon l'exemple 1) (correspondant à $4 \cdot 10^{-3}$ mole de RBr) 1,19 g
- CuBr (correspondant à $4 \cdot 10^{-3}$ mol) 0,57 g
- Bipyridine (correspondant à $8 \cdot 10^{-3}$ mol) 1,25 g

[0050] Les monomères sont préalablement distillés. Dans un réacteur hermétique, flambé et comportant une arrivée d'azote, on mélange les réactifs sauf les monomères, puis on ajoute le monomère 1.

On chauffe, sous azote, à 120°C environ puis on laisse réagir à 120°C pendant 4 heures, en coupant l'arrivée d'azote.

2/ Deuxième étape : formation du deuxième bloc à l'extrémité de chaque branche

[0051] On ajoute alors le monomère 2 et on laisse à nouveau réagir à 120°C, pendant 4 heures.

[0052] Après réaction, on laisse refroidir le mélange réactionnel; on obtient une solution visqueuse verte que l'on dissout dans le dichlorométhane. On passe la solution de polymère sur alumine neutre et on précipite la solution limpide obtenue dans un mélange méthanol/eau (80/20) dans un rapport polymère/précipitant de 1/5.

[0053] On obtient 115 g de polymère se présentant sous forme de produit visqueux, soit un rendement de 96%.

Ce polymère est un polymère-étoiles à 8 branches de polyacrylate d'isobutyle, dont chaque branche est un copolymère bloc; le calix(polyacrylate de tertiobutyle-bloc-polyacrylate de butyle).

[0054] La caractérisation est effectuée par GPC : THF équivalent polystyrène linéaire, détection diffusion de lumière : 350 000 g/mol (masse théorique : 240 000 environ); indice de polydispersité : 1,6.

Le polymère obtenu présente des valeurs conformes à celles attendues.

Le polymère est soluble dans l'éthanol.

Exemple 3 : Composition de coiffage

[0055] On prépare une composition de coiffage avant conditionnement, comprenant :

- polymère de l'exemple 1 7 g
- éthanol qsp 100 g

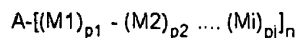
[0056] On prépare ensuite une laque aérosol comprenant :

- composition ci-dessus 70 g
- DME 30 g

[0057] Après application de la laque sur les cheveux, on obtient un bon pouvoir coiffant, ainsi qu'un temps de séchage rapide et de bonnes propriétés cosmétique, notamment au niveau du démêlage et du toucher.

Revendications

1. Polymère de structure en "étoiles" représentée par la formule suivante (I) :



dans laquelle :

- A représente un centre multifonctionnel, de

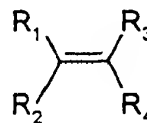
fonctionnalité "n", n étant un entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 4 et 10,

- $\{(M1)_{p1} - (M2)_{p2} \dots (Mi)_{pi}\}$ représente une chaîne polymérique, aussi appelée "branche", constituée de monomères Mi polymérisés, identiques ou différents, ayant un indice de polymérisation pi , chaque branche étant identique ou différente, et étant greffée de manière covalente sur ledit centre A,
- i étant supérieur ou égal à 2, et pi étant supérieur ou égal à 2;

ledit polymère comprenant un ou plusieurs monomères Mi dont l'homopolymère correspondant présente une Tg supérieure ou égale à environ 10°C, de préférence supérieure ou égale à 15°C, et encore mieux supérieure ou égale à 20°C; ce ou ces monomères Mi étant présents, dans le polymère final, en une quantité comprise entre 55 et 95% en poids, de préférence en une quantité de 60 à 93% en poids, et encore mieux en une quantité de 65-90% en poids, par rapport au poids total de monomères;

et ledit polymère comprenant par ailleurs, un ou plusieurs monomères Mj dont l'homopolymère correspondant présente une Tg inférieure ou égale à environ 10°C, de préférence inférieure ou égale à 5°C, et encore mieux inférieure ou égale à 0°C; ce ou ces monomères Mj étant présents, dans le polymère final, en une quantité comprise entre 5 et 45% en poids, de préférence en une quantité de 7 à 40% en poids, et encore mieux en une quantité de 10-35% en poids, par rapport au poids total de monomères.

2. Polymère selon la revendication 1, dans lequel les chaînes polymériques se présentent sous forme de blocs, de masse moléculaire comprise entre 500 et 2 000 000.
3. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les monomères sont choisis, seuls ou en mélange, parmi les composés à insaturation éthylénique, radicalairement polymérisables, répondant à la formule :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont, indépendamment les uns des autres, choisis parmi:

- un atome d'hydrogène;
- un atome d'halogène;

- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, plus préférentiellement 1-4, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou un ou plusieurs radicaux -OH; 5
- un radical alcényle ou alkynyle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 10, de préférence 2-6, plus préférentiellement 2-4, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes; 10
- un radical hydrocarboné cyclique (cycloalkyle) ayant 3 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, d'azote, de soufre, d'oxygène;
- un radical choisi parmi CN, C(=Y)R⁵, C(=Y)NR⁶R⁷, YC(=Y)R⁵, NC(=Y)R⁵ cyclique, SOR⁵, SO₂R⁵, OSO₂R⁵, NR⁶SO₂R⁵, PR⁵₂, P(=Y)R⁵₂, YPR⁵₂, YP(=Y)R⁵₂, NR⁸₂ qui peut être quaternisé avec un groupe additionnel R⁸, aryle et hétérocyclyle. 20
avec :
 - Y représente O, S ou NR⁸ (de préférence O);
 - R⁵ représente un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; un radical OH; un radical OM' avec M' = métal alcalin; un radical aryloxy ou un radical hétérocyclidyloxy; 25
 - R⁶ et R⁷ représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; étant donné que R⁶ et R⁷ peuvent être joints pour former un groupe alkylène ayant 2-7, de préférence 2-5, atomes de carbone; 30
 - R⁸ représente H; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone ou un radical aryle; 35
- un radical -COOR dans lequel R est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes; 40
- un radical -CONHR' dans lequel R' est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes; 45
- un radical -OCOR'' dans lequel R'' est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes; 50
- un radical comprenant au moins un atome de silicium, et notamment des radicaux tels que : 55

un radical -R-siloxane; un radical -CONHR-siloxane; un radical -COOR-siloxane ou un radical -OCO-R-siloxane, dans lesquels R est un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, aryloxy ou hétérocyclidyloxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone.

- les radicaux R¹ et R³ pouvant être reliés entre eux de manière à former un cycle de formule (CH₂)_n, qui peut être substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou oxygènes et/ou azote, et/ou par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone.
4. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les monomères sont choisis parmi :
- les esters acryliques ou méthacryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C₁-C₂₀ tel que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle ;
 - les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle en C₁-C₄ tels que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ou le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle;
 - les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol, à extrémité hydroxyle ou éther;
 - les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en C₁-C₁₀, ou cycliques en C₁-C₆ et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C₁-C₆, tels que l'acetate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle, le tertio-butyl benzoate de vinyle ;
 - la N-vinylpyrrolidone; la vinylcaprolactame; les vinyl N-alkylpyrroles ayant 1 à 6 atomes de carbone; les vinyl-oxazoles; les vinyl-thiazoles; les vinylpyrimidines; les vinylimidazoles, les vinyl cétones;
 - les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiées, cycliques et/ou d'amines aromatiques, de préférence en C₁-C₂₀ telles que le tertio-butylacrylamide; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl(C₁-C₄) (méth)acrylamides ;
 - les oléfines tels que l'éthylène, le propylène, le styrène ou le styrène substitué
 - les monomères acryliques ou vinyliques fluorés ou perfluorés, notamment les esters (méth)acryliques à motifs perfluoroalkyle
 - les monomères comportant une fonction amine sous forme libre ou bien partiellement ou totalement neutralisée ou bien partiellement ou totalement quaternisée tels que le (méth)acrylate

- de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminoéthyl méthacrylamide, la vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium;
- les carboxybétaïnes ou les sulfobétaïnes obtenues par quaternisation partielle ou totale de monomères à insaturation éthylénique comportant une fonction amine par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogénure mobile (chloroacétate de sodium par exemple) ou par des sulfones cycliques (propane sulfone);
 - les (méth)acrylates ou (méth)acrylamides silicônés, notamment les esters(méth)acryliques à motifs siloxane;
 - leurs mélanges.
5. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les monomères sont choisis parmi :
- les esters (méth)acryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés, de préférence en C_1-C_{20} ;
 - les esters (méth)acryliques en C_1-C_{20} à motifs perfluoroalkyle;
 - les esters(méth)acryliques en C_1-C_{20} à motifs siloxane;
 - les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'amines aromatiques, de préférence en C_1-C_{20} telles que le tertiobutylacrylamide; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl(C_1-C_4) (méth)acrylamides ;
 - les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en C_1-C_{10} ou cycliques en C_1-C_6 ;
 - la vinylcaprolactame ;
 - le styrène éventuellement substitué;
 - leurs mélanges.
6. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère tel que défini à l'une des revendications 1 à 5.
7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle le polymère est présent en une quantité comprise entre 1-95% en poids de matière sèche, par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 1-50% en poids et préférentiellement entre 1-20% en poids.
8. Composition selon l'une des revendications 6 à 7, comprenant par ailleurs un agent auxiliaire de filmification, tel qu'un agent plastifiant et/ou un agent de coalescence.
9. Composition selon l'une des revendications 6 à 8,
- dans laquelle le polymère est présent dans le milieu sous forme dissoute ou en dispersion, dans une phase aqueuse, organique ou hydroorganique notamment alcoolique ou hydroalcoolique.
10. Composition selon l'une des revendications 6 à 9, se présentant sous la forme d'un spray, d'une laque, d'une mousse, de crèmes, de gels, d'émulsions, de lotions ou de cires.
11. Composition selon l'une des revendications 6 à 10, se présentant sous la forme d'une composition capillaire, notamment une composition pour le traitement et/ou la fixation des cheveux.
12. Procédé de maintien ou de mise en forme des cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur ceux-ci une composition cosmétique selon l'une des revendications 6 à 11.
13. Utilisation d'une composition cosmétique selon l'une des revendications 6 à 11, pour la fabrication d'un produit cosmétique capillaire destiné à maintenir et/ou fixer et/ou traiter la coiffure et/ou les cheveux.
14. Utilisation selon la revendication 13, pour la fabrication d'un produit de coiffage tel qu'une laque, un spray ou une mousse, en vue d'obtenir le maintien ou la mise en forme de la coiffure



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 00 40 0651

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	WO 86 00626 A (DU PONT) 30 janvier 1986 (1986-01-30)	1-5	C08F293/00 C08G81/02 A61K7/06
Y	* exemples 8,10,11 *	6-14	
Y	US 3 907 984 A (CALVERT ANTHONY J ET AL) 23 septembre 1975 (1975-09-23) * colonne 1, ligne 64 - colonne 3, ligne 9 *	6-14	
X	US 5 804 664 A (JACOB SUNNY ET AL) 8 septembre 1998 (1998-09-08) * colonne 6, ligne 45 - colonne 7, ligne 19; revendications 1,6 *	1-5	
X	DE 196 02 540 A (BASF AG) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * colonne 2, ligne 12-14 * * colonne 2, ligne 56-58 *	1-5	
X	DE 43 28 004 A (BASF AG) 23 février 1995 (1995-02-23) * colonne 2, ligne 5-16; revendication 1 *	1-5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C08F C08G A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		4 août 2000	Meulemans, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: annexe-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire		T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03/02 (P4/C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 0651

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04-08-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 8600626 A	30-01-1986	AT 48005 T	15-12-1989
		AU 583045 B	20-04-1989
		AU 4547585 A	10-02-1986
		BR 8506816 A	25-11-1986
		CA 1253271 A	25-04-1989
		DE 3574260 D	21-12-1989
		DK 98486 A	04-03-1986
		EP 0188539 A	30-07-1986
		ES 544853 D	16-11-1986
		ES 8700865 A	01-02-1987
		HK 24390 A	06-04-1990
		JP 6067969 B	31-08-1994
		JP 61502610 T	13-11-1986
		KR 9102473 B	23-04-1991
		NO 860802 A	04-03-1986
		US 4659782 A	21-04-1987
		US 4659783 A	21-04-1987
		ZA 8505083 A	25-03-1987
		US 4695607 A	22-09-1987
		US 4794144 A	27-12-1988
		US 4810756 A	07-03-1989
US 3907984 A	23-09-1975	GB 1425228 A	18-02-1976
		CA 1044599 A	19-12-1978
		DE 2406794 A	29-08-1974
		FR 2216988 A	06-09-1974
		ZA 7400797 A	24-12-1974
US 5804664 A	08-09-1998	AU 3974897 A	25-02-1998
		DE 19781927 T	08-07-1999
		WO 9805691 A	12-02-1998
DE 19602540 A	31-07-1997	AU 1593997 A	20-08-1997
		CN 1209817 A	03-03-1999
		DE 59700372 D	30-09-1999
		WO 9727233 A	31-07-1997
		EP 0876414 A	11-11-1998
		ES 2135977 T	01-11-1999
		JP 2000504043 T	04-04-2000
DE 4328004 A	23-02-1995	AUCUN	

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets No.12/82